

0- 791067

На правах рукописи

Хасанов Азат Ильдарович

**Термореактивные акриловые сополимеры для дорожно-
разметочных эмалей**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель

Гарипов Руслан Мирсаетович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдрахманова Ляйля Абдулловна
доктор технических наук, профессор
Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, профессор
кафедры технологии строительных
материалов изделий и конструкций



Русанова Светлана Николаевна
кандидат технических наук, доцент
Казанский национальный
исследовательский технологический
университет, доцент кафедры
технологии пластических масс

Ведущая организация:

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва

Защита диссертации состоится 28 11 2011 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета по адресу 420015, Казань, К. Маркса, 72.

Автореферат разослан 28 11 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Черезова'.

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Используемые в настоящее время дорожные краски являются переполненными композиционными материалами, поэтому важную роль в обеспечение необходимого срока службы существенно влияет качество материала полимерной матрицы. В последнее время в производстве дорожных красок в качестве связующего используются термопластичные акриловые сополимеры на основе акриловой либо метакриловой кислоты. Однако такие сополимеры выпускаются для разработки композиций различного назначения, т.е. являются универсальными. Поэтому, разработка акриловых сополимеров для дорожных красок, которые способствовали бы повышению срока эксплуатации в сравнении со стандартными разметочными эмалями, является актуальной задачей. Одним из важных требований при создании таких материалов является использование в их составе термореактивных акриловых сополимеров, способных образовать трехмерную полимерную матрицу в составе покрытия после нанесения на дорожное полотно.

Для решения такой задачи предполагается разработка акриловых сополимеров, содержащих в своей структуре функциональные группы, способных образовать трехмерную полимерную матрицу при отверждении в естественных условиях.

Целью работы являлось получение акрилового сополимера аналогичного промышленно-выпускаемым, как по свойствам сополимера, так и по свойствам покрытий на их основе и содержащего в своем составе функциональные группы, изучение процесса химического отверждения, а также разработка дорожно-разметочной эмали на основе синтезированных сополимеров.

Задачи исследования

1. Сополимеризацией акриловых мономеров получить твердые акриловые сополимеры с эпоксидными группами.
2. Изучить закономерности химического отверждения эпоксидсодержащих твердых акриловых сополимеров аминными отвердителями.
3. Изучить влияние процесса отверждения на свойства лаковых покрытий.
4. Разработать дорожно-разметочную эмаль на основе эпоксидсодержащего акрилового сополимера.

Научная новизна.

1. Впервые синтезированы эпоксидсодержащие акриловые сополимеры методом псевдоживой полимеризации для дорожно-разметочных эмалей. Показано, что использование диэтилдитиокарбамата натрия в качестве инициатора позволяет повысить молекулярную массу сополимеров при снижении коэффициента полидисперсности, что приводит к повышению физико-механических свойств покрытий.

2. Изучен процесс химического отверждения эпоксидсодержащих

акриловых сополимеров аминными отвердителями. Установлено, что использование циклоалифатического аминного отвердителя Ancamine 155 образуются прозрачные лаковые покрытия с высокими физико-механическими свойствами.

3. Показано, что использование эпоксидсодержащего акрилового сополимера в составе дорожной разметочной эмали приводит к образованию покрытий повышенной износостойкости.

Практическая значимость состоит в том, что:

- Синтезированы акриловые сополимеры на основе эпоксидсодержащего акрилового мономера методом радикальной сополимеризации с бутилметакрилатом, покрытия, на основе которых по физико-механическим свойствам аналогичны промышленным образцам и превосходят их по стойкости к абразивному истиранию.

- Разработана дорожно-разметочная эмаль повышенной износостойкости.

- Разработаны ТУ на разметочную эмаль. Выпущена опытная партия дорожно-разметочной эмали, которая использовалась для нанесения разметки для пешеходных переходов федеральной трассы М7 и на пересечении улиц Кремлевская и Чернышевского в г. Казани.

Часть работы выполнена при поддержке Фонда Содействия Развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере: госконтракт № 7631p/10458 от 09.02.2010 г. «Автомобильная разметочная эмаль нового поколения с повышенной износостойкостью на основе специальных термореактивных акриловых сополимеров».

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009), Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010), «Структура и динамика молекулярных систем» XVIII Всероссийская конференция (Яльчик, 2011), «Актуальные проблемы науки о полимерах» научная школа с международным участием (Казань, 2011).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 3 статьях, 6 тезисах конференции и семинарах, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на ____ с, включая ____ таблиц и ____ рисунков. Библиография содержит ____ наименований.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Литературный обзор посвящен анализу метода получения органорастворимых акриловых сополимеров, раскрыты особенности протекания реакции радикальной полимеризации. Представлен обзор видов акриловых сополимеров выпускаемых в промышленности, который показывает, что в настоящее время выпускаются в основном термопластичные акриловые сополимеры, обеспечивающие только физическое отверждение покрытий. Поэтому разработка акриловых сополимеров, способных к структурированию при отверждении, является перспективным направлением.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись акриловые мономеры: глицидилметакрилат, бутилметакрилат, метилметакрилат, а также различные аминные отвердители.

В работе были использованы современные методы исследования, таких как дифференциально-сканирующая калориметрия, гелепроникающая хроматография, ИК-спектроскопия Фурье, а также уникальный метод определения коэффициента истирания покрытия.

В третьей главе представлены полученные результаты исследования промышленных и синтезированных нами сополимеров и композиционные материалы на их основе.

Раздел I. Получение акриловых сополимеров.

В таблице 1 представлены свойства акриловых сополимеров NeoCryl-B-725 (Neoresins, Нидерланды) и Degalan ("Degussa", Германия), которые широко применяются в настоящее время в составе разметочных дорожных красках.

Таблица 1 – Свойства промышленных акриловых сополимеров

Сополимеры	Свойства сополимеров			Свойства покрытий		
	T _{пл} (паспорт), °C	К.Ч., мл КОН/г	[η], 100 мл/г	K _{отн} , отн. ед.	Гибкость, мм	Прочность при ударе, Дж
NioCryl-B725	60	8,8	0,18	0,54	20	0,5
Degalan	60	0	0,20	0,51	20	0,5

NeoCryl B-725 является легко растворимым твердым сополимером на основе метакриловых мономеров с широким спектром совместимости. Degalan представляет собой мелкодисперсный порошок. Он обеспечивает хорошую термостабильность, прекрасную погодоустойчивость и устойчивый первоначальный цвет. Отмечена его прекрасная совместимость многими

пленкообразующими веществами.

По паспортным данным акриловые сополимеры NeoCryl-B-725 и Degalan являются сополимерами на основе метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА).

Нами было определено соотношение мономеров ММА и БМА для получения акрилового сополимера, обладающего такими же пленкообразующими свойствами как NioCryl. Для синтеза акриловых сополимеров использовали растворный способ. В качестве инициатора использовали перекись бензоила, реакцию проводили в среде бутилацетата при температуре 80°C.

Характеристическую вязкость сополимеров регулировали изменением количества инициатора при постоянном соотношении мономеров 50:50 мас. %. Оказалось, что характеристическая вязкость сополимера, полученного при содержании 1,0 мас. % инициатора наиболее близка к характеристическим вязкостям промышленных сополимеров, однако при этом твердость покрытия ниже. Регулирование твердости покрытий осуществляли за счет изменения соотношения мономеров при постоянном содержании инициатора 1,0 мас. %.

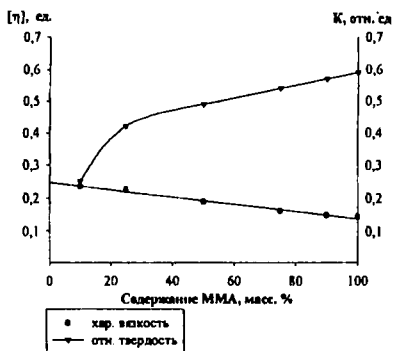


Рисунок 1 — Зависимость характеристической вязкости сополимеров и твердости покрытий от содержания ММА

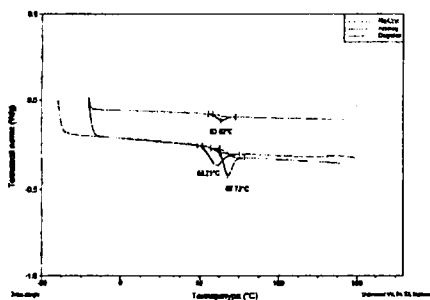


Рисунок 2 — Сравнение кривых ДСК сополимеров: верхняя кривая — Degalan; средняя кривая — синтезированный сополимер-аналог; нижняя кривая — NioCryl B-725.

Из рисунка 1 видно, что наиболее близкое значение относительной твердости покрытия на основе сополимера наблюдается при соотношении мономеров 60 мас.% ММА и 40 мас. % БМА. При таких условиях был получен акриловый сополимер с характеристической вязкостью 0,19 и относительной твердостью 0,54. Температура плавления, найденная по данным ДСК, составляет 60 °C (рис. 2), т.е. полученный сополимер практически представляет собой аналог сополимера NioCryl.

Для получения твердого эпоксидсодержащего акрилового сополимера нами были синтезированы тройные сополимеры с ГМА, количество которого составляло 25 мас. % от исходных мономеров БМА и ММА.

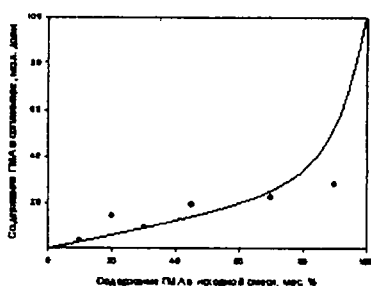
Полученный тройной сополимер имеет прозрачный внешний вид. Были получены лаки с различным содержанием ГМА. Из таблицы 2 видно, что все лаки содержат эпоксидные группы, это свидетельствует о сохранении эпоксидных групп в процессе сополимеризации.

Таблица 2 – Свойства тройных сополимеров, лаков и покрытий на их основе

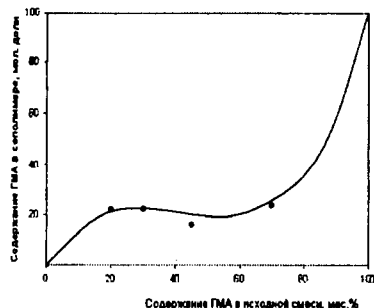
Содержание ГМА, масс. %	Свойства лаков			Свойства сополимеров	Свойства покрытий		
	η при 5 об/мин, сПз·10 ⁻³	С. О., %	Э.Г., %	$[\eta]$, 100 мл/г	Котн. отн. ед.	Гибкость, мм	Прочность при ударе, Дж
5	12,4	46,0	1,2	0,22	0,62	10	1,0
10	15,4	51,0	2,3	0,21	0,61	10	1,0
15	12,8	50,4	2,4	0,19	0,62	8	1,5
20	15,0	48,0	3,1	0,19	0,61	5	1,5
25	56,9	55,2	4,7	0,23	0,63	8	2,0

Из таблицы 2 видно, что покрытия на основе тройных сополимеров обладают невысокими значениями гибкости и прочности при ударе. Для улучшения этих показателей нами были синтезированы двойные сополимеры. В качестве сомономеров ГМА были выбраны БМА, ММА, бутилакрилат (Ба), метилакрилат (Ма), стирол (С), винилацетат (ВА). Необходимо отметить, что наибольшей молекулярной массой обладают сополимеры на основе ГМА с ММА, Ма и с Ба, что сказывается на вязкости лаков. Полученные лаки на основе ГМА со стиролом и с ВА оказались нестабильными, и при хранении происходило расслоение.

В работе были определены константы сополимеризации для пар мономеров ГМА с БМА, которые составляют $r_1=0,15$; $r_2=2,07$ и для ГМА с ММА $r_1 = 0,64$; $r_2 = 0,51$. Это подтверждает то, что происходит именно сополимеризация мономеров, а не отдельная полимеризация каждого из мономеров (рис.3).



а)



б)

Рисунок 3 – Зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси: а - сополимер ГМА с БМА; б - сополимер ГМА с ММА

Можно отметить, что при содержании инициатора 1,5 мас. % при получении двойных сополимеров получается необходимая величина характеристической вязкости, т.е. она аналогична характеристической вязкости промышленных сополимеров.

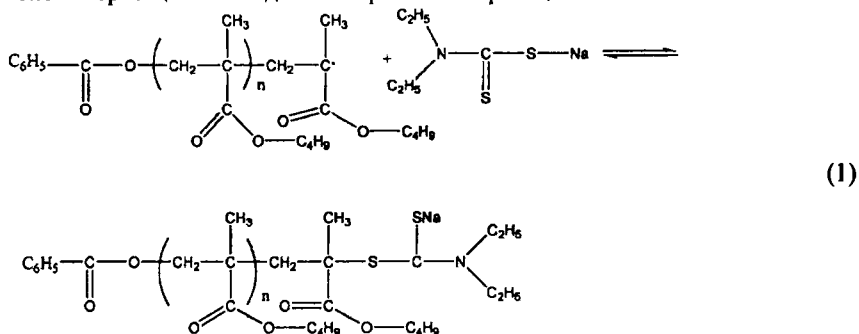
Таблица 3 – Свойства двойного сополимера, полученного при различном соотношении ГМА и БМА, лаков и покрытий на их основе

ГМА: БМА, мас. %	Свойства лаков			Свойства сополимеров	Свойства покрытий		
	η при 5 об/мин, $\text{сПз} \cdot 10^{-3}$	С.О., %	Э.Г., %	$[\eta]$, 100мл/г	$K_{\text{отн}}$, отн. ед.	Гибкость, мм	Прочность при ударе, Дж
25:75	10,3	51,5	4,6	0,23	0,45	10	1,0
20:80	10,7	51,9	2,9	0,20	0,45	10	1,0
15:85	3,1	50,7	0,6	0,23	0,42	10	1,0
10:90	2,9	51,5	0,5	0,24	0,47	10	1,0
5:95	1,2	50,8	0,4	0,28	0,47	5	1,5
0:100	0,6	51,0	0	0,22	0,46	5	2,0

Нами были получены лаки на основе сополимеров ГМА и БМА с различным содержанием эпоксидных групп, свойства которых приведены в таблице 3. Для дальнейшего исследования нами был выбран сополимер, обозначенный Акр-1, содержащий 2,9 % Э.Г. и образующий покрытие с твердостью 0,45, т.к. содержание эпоксидных групп достаточно для формирования сшитого полимера и твердость покрытия на основе сополимера достаточно близка к твердости покрытия на основе сополимера NioCryl.

Однако добиться удовлетворяющих значений прочности при изгибе и

ударе покрытий физического отверждения не удалось. Для повышения физико-механических свойств покрытий физического отверждения на основе двойных сополимеров нами была предпринята попытка проведения процесса сополимеризации в псевдоживом режиме по реакции:



В качестве инифертера нами был выбран N,N- диэтилдитиокарбамат натрия в количестве от 0,1 до 1 мас. % от количества мономеров при сохранении остальных условий сополимеризации.

Для оценки изменений в процессе сополимеризации в присутствии инифертера нами была изучена кинетика образования сополимеров. Через определенные времена синтеза отбирали пробы, выделяли сополимеры и оценивали молекулярную массу и степень полидисперсности методом гельпроникающей хроматографии на приборе «Viscotek GPCmax VE-2001».

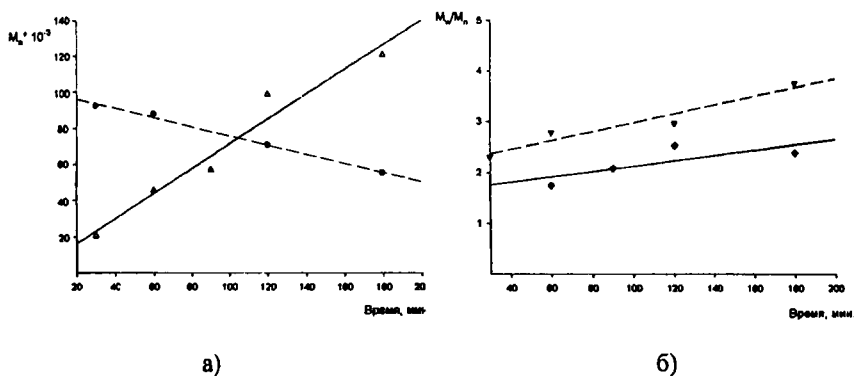
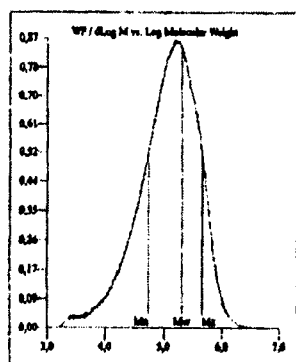
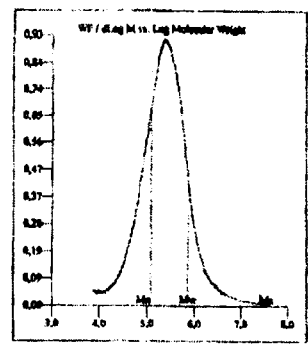


Рисунок 5 – Кинетика образования сополимера Акр-1: а – изменение среднечисловой молекулярной массы; б – изменение степени полидисперсности

-- - при отсутствии инифертера;
 — - при содержании инифертера 0,5 мас. %.



а)



б)

Рисунок 6 – Молекулярно-массовое распределение сополимеров: а – исходный; б – с содержанием инициатора 0,5 мас. %.

В таблице 4 приведена характеристика лаков, полученных при различном содержании инициатора. Видно, что с ростом содержания инициатора сухой остаток лаков снижается, что свидетельствует о неполном израсходовании мономеров за время проведения реакции.

Из рисунка 5а видно, что при сополимеризации без инициатора молекулярная масса сополимера практически не меняется, а при добавлении инициатора появляется зависимость среднечисловой молекулярной (M_n) массы от времени проведения реакции сополимеризации. Среднечисловая молекулярная масса готового сополимера без инициатора составляет $5,5 \cdot 10^4$, а в присутствии его – $1,2 \cdot 10^5$. Кроме того при использовании инициатора происходит сужение степени полидисперсности (рис. 5 б) в основном за счет исчезновения низкомолекулярной части молекулярно-массового распределения (рис. 6 а, б).

Таблица 4 – Выход сополимеров, полученных методом псевдоживой радикальной сополимеризацией

Лак	Содержание инициатора, %	С.О., %	Выход сополимера, %
Акр-1-0	0	51,9	99,9
Акр-1-0,1	0,10	34,0	68,0
Акр-1-0,25	0,25	35,0	70,0
Акр-1-0,5	0,50	34,0	68,0
Акр-1-1,0	1,0	22,9	45,8

Однако необходимо заметить, что введение инициатора в процессе полимеризации приводит к образованию сополимеров, образующих покрытия с высокими физико-механическими свойствами (табл. 5). Таким образом,

оптимальное содержание инициатора для получения максимальной молекулярной массы составляет 0,5 мас. %.

Таблица 5 – Свойства покрытий на основе сополимеров, полученных методом псевдоживой радикальной сополимеризацией

Лак	Содержание инифертера, %	Котн, отн. ед.	Гибкость, мм	Прочность при ударе, Дж
Акр-1-0	0	0,45	10	1,5
Акр-1-0,1	0,10	0,20	1	5,0
Акр-1-0,25	0,25	0,21	1	5,0
Акр-1-0,5	0,50	0,23	1	5,0
Акр-1-1,0	1,0	0,20	1	5,0

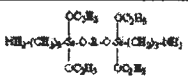
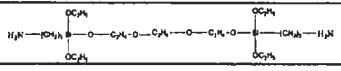
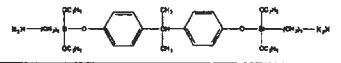
Раздел II. Изучение процессов отверждения эпоксидсодержащих акриловых сополимеров.

Наличие в составе синтезированных акриловых сополимеров позволяет получать покрытия химическим отверждением, для чего нами были использованы различные аминные отвердители, характеристики которых представлены в таблице 6.

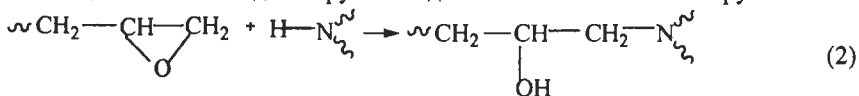
Таблица 6 – Характеристики аминных отвердителей

Полиамин	Формула	Внешний вид	20 п р
1	2	3	4
ТЭТА	$(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{NH})_2$	Бесцветная жидкость	1,500
ЛЭПА	$(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n$	Жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета	1,511
ДЭТА	$\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{H}$	Жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета	1,483
Ancamine-155	-	Светло-желтая жидкость	1,507
ТЭТА-2К	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} & & \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$	Светло-желтая жидкость	1,484
ТЭТА-Ж	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Светло-желтая жидкость	1,488
ТЭТА-2С	-	Светло-желтая жидкость	1,478
ТМД	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	Бесцветная жидкость	1,449

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
КСА-СД		Светло-желтая жидкость	1,490
КСА-ТЭГ		Светло-желтая жидкость	1,446
КСА-БФ		Светло-желтая жидкость	1,505

На схеме показана реакция отверждения, которая представляет собой взаимодействие эпоксидных групп с подвижными атомами аминогрупп:



Качество лаковых покрытий охарактеризовали по внешнему виду, прозрачности, содержанию гель-фракции и физико-механическим свойствам.

На рисунке 7 показана кинетика накопления гель-фракции в лаковых покрытиях, отвержденных при комнатной температуре (а) и при температуре 100 °С (б).

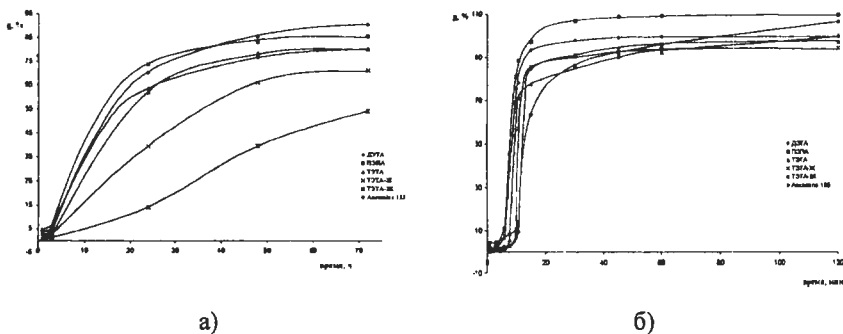


Рисунок 7 – Кинетика образования геля в процессе отверждения сополимера различными отвердителями: а – при комнатной температуре; б – при температуре 100 °С

Из рисунка 7 видно, что при комнатной температуре отверждение заканчивается после 2-х суток и содержание гель-фракции в покрытии составляет 90 %, а при температуре 100 °С полное отверждение наступает уже после 15 минут. Наибольшее значение гель-фракции в покрытиях достигает

при использовании отвердителей ТЭТА, ПЭПА, ДЭТА, Ancamine 155. Однако покрытия, полученные с использованием этилендиаминового ряда отвердителей, являются непрозрачными, имеют шероховатость поверхности.

На рисунке 8а представлена кривая ДСК сополимера Акр-1. Первый пик соответствует температуре плавления 99 °С сополимера и является эндотермическим переходом. Следующее изменение температуры начинается при температуре 126 °С, достигает максимума при температуре 144 °С. Этот пик является экзотермическим и может быть объяснен протеканием межмолекулярной реакции за счет эпоксидных групп.

Кривая ДСК отвержденного сополимера Акр-1 аминным отвердителем Ancamine 155 содержит пик в области от 100 до 200 °С, происхождение которого может быть объяснено так называемым доотверждением покрытия по оставшимся функциональным группам.

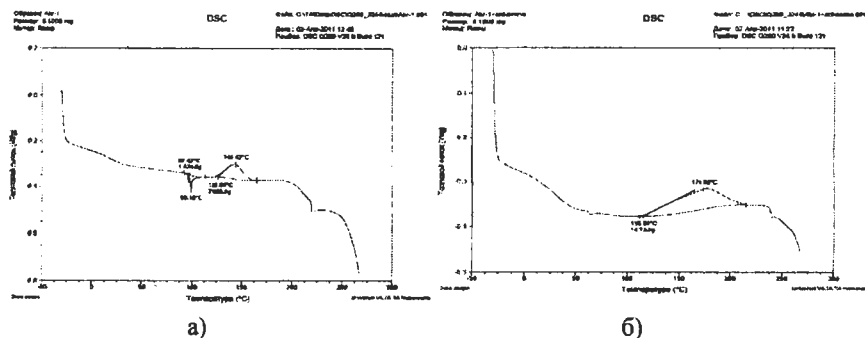


Рисунок 8 – Кривые ДСК сополимера Акр-1: а – исходный, б – отвержденные отвердителем Ancamine 155 при комнатной температуре.

В таблице 7 представлены свойства лаковых покрытий, полученных на основе отвержденного сополимера Акр-1 различными отвердителями.

Таблица 7 – Свойства покрытий отвержденных сополимеров Акр-1

Используемый отвердитель	Относительная твердость, отн. ед.		Гибкость, мм		Прочность при ударе, см	
	Акр-1		Акр-1		Акр-1	
	при комн. темп.	при T=100°C	при комн. темп.	при T=100°C	при комн. темп.	при T=100°C
1	2	3	4	5	6	7
ПЭПА	0,11	0,59	1	1	50	50
ТЭТА	0,18	0,45	1	1	50	50
Ancamine-155	0,26	0,45	1	1	50	50

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7
ТМД	0,17	0,35	1	1	50	50
КСА-СД	0,28	0,40	1	1	50	50
КСА-ТЭГ	0,14	0,31	1	1	50	50
КСА-БФ	0,15	0,26	1	1	50	50

Видно, что все отвержденные покрытия на основе сополимеров обладали высокими физико-механическими показателями.

Таким образом, при отверждении при комнатной температуре рост содержания гель-фракции затрудняется вследствие перехода полимерной композиции в стеклообразное состояние, поэтому образуются покрытия с невысокими значениями относительной твердости. Увеличение температуры отверждения позволяет повысить содержание гель-фракции практически до предельного (100%), при этом образуется очень твердые покрытия, с высокими значениями гибкости и прочности при ударе.

В таблице 8 представлены данные по износостойкости лаковых покрытий полученных методом физического и химического отверждения. Видно, что покрытия на основе промышленных сополимеров уступают покрытиям на основе синтезированных сополимеров. А отвержденные покрытия циклоалифатическим амином Ancamine 155 и кремний органическим амином КСА-СД имеют самые высокие значения износостойкости.

Таблица 8 – Стойкость к абразивному истиранию лаковых покрытий на основе акриловых сополимеров

Наименование покрытия	Отвердитель	Коэффициент износостойкости J, г/м ² *ч
Degelan	физического отверждения	20,74
NioCryl	физического отверждения	19,02
СГБМ-25	физического отверждения	14,50
СГБМ-25	химическое отверждение ПЭПА	11,45
Акр-1	физического отверждения	6,95
Акр-1	химическое отверждение Ancamine 155	2,59
Акр-1	химическое отверждение КСА-СД	2,29

Таким образом, полученные сополимеры могут отверждаться практически любыми аминными отвердителями. Однако по комплексу свойств наиболее подходящим оказался циклоалифатический отвердитель Ancamine 155. Для получения дорожной разметочной эмали в качестве

связующего был выбран сополимер Акр-1, так как покрытия на его основе обладают лучшими физико-механическими показателями, и он также удачно сочетается с некоторыми аминными отвердителями.

Раздел III. Получение дорожно-разметочных эмалей

Нами были получены эмали по рецептурам, представленным в таблице 9. Диспергирование проводили на бисерной мельнице лабораторного типа с использованием стеклянного бисера диаметром 2 мм. При достижении степени перетира 20 мкм по прибору «Клин» процесс прекращали.

Таблица 9 – Рецептура дорожной разметочной эмали

Рецептура Компоненты	ЭАкр-1-I	ЭАкр-1-II	ЭАкр-1-III
Растворитель, %	29,8	29,8	29,8
Акриловый сополимер, %	28,4	21,5	14,6
Титановые белила, %	6,6	7,7	8,7
Кальцит, %	35,2	41,0	46,9
ИТОГО, %	100,0	100,0	100,0

В таблице 10 представлены свойства полученных эмалей на основе лака Акр-1. По внешнему виду эмали полностью идентичны, отличаются друг от друга только по вязкости и соответствуют требованиям ГОСТ Р 52575-2006.

Таблица 10 – Свойства акриловых эмалей

Обозначение	Степень наполнения, %	Вязкость по ВЗ-4, сек	С.О., %	Степень перетира, мкм	Время высыхания до степени 3, мин
ЭАкр-1-I	60	189	60,5	20	12
ЭАкр-1-II	70	102	70,1	20	10
ЭАкр-1-III	80	50	80,9	20	9
ГОСТ Р 52575-2006	не менее 60	80-200	60-75	не более 80	10-20

Нами было изучено влияние степени наполнения эмалей на свойства покрытий на их основе. На рисунке 9 представлено изменение содержания гель-фракции в наполненных акриловых композиционных материалах.

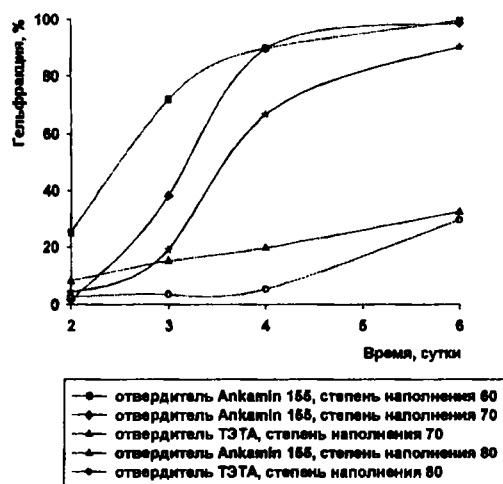


Рисунок 9 – Накопление доли сшитого полимера в составе отвержденных покрытий

Видно, что с увеличением времени выдержки содержание гель-фракции растет, однако величина прироста существенно зависит от степени наполнения и типа выбранного отвердителя. Чем меньше концентрация функциональных групп в наполненной композиции, тем меньше прирост содержания гель-фракции.

Таблица 11 – Твердость покрытий на основе акриловых эмалей, отн. ед.

Отвердитель	Рецептура эмали	Время отверждения, сутки		
		1	2	5
-	ЭАкр-1-I	0,54	0, 61	0, 60
-	ЭАкр-1-II	0,61	0, 70	0, 73
-	ЭАкр-1-III	0,73	0, 79	0, 78
Ankamin-155	ЭАкр-1-I	0,55	0, 62	0, 75
Ankamin-155	ЭАкр-1-II	0,60	0, 68	0, 86
Ankamin-155	ЭАкр-1-III	0,72	0, 77	0, 97
ТЭТА	ЭАкр-1-I	0, 31	0, 33	0, 40
ТЭТА	ЭАкр-1-II	0, 33	0, 35	0, 49
ТЭТА	ЭАкр-1-III	0, 41	0, 53	0, 71

Из таблицы 11 видно, что покрытия на основе разработанных акриловых сополимеров при отсутствии отвердителей обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами, т.е. покрытия на начальных этапах эксплуатации в течение недели выдержат дорожную нагрузку, и при этом будут накапливать в своем составе трехмерный полимер, приобретая при этом более высокие эксплуатационные свойства. При химическом отверждении наполненных композиций отвердителей происходит некоторое увеличение твердости. С увеличением степени наполнения также происходит увеличение твердости покрытий.

Таблица 12 – Коэффициент блеска на основе акриловых эмалей, %

Отвердитель	Рецептура эмали	Время, сутки		
		1	2	5
-	ЭАкр-1-I	16	15,5	15,5
-	ЭАкр-1-II	10	9,5	9,8
-	ЭАкр-1-III	8	8	8
Ankamin-155	ЭАкр-1-I	15	14,5	15
Ankamin-155	ЭАкр-1-II	9,5	9	9,5
Ankamin-155	ЭАкр-1-III	7	7	7
ТЭТА	ЭАкр-1-I	18	17	18

В таблице 12 представлены значения блеска покрытий, измеренных на фотоэлектрическом блескомере. Видно, что в процессе отверждения коэффициент блеска практически не меняется, т.е. этот важный эксплуатационный показатель имеет стабильную величину. С ростом степени наполнения коэффициент блеска снижается, и покрытия на основе эмалей по рецептурам I и II отвечают требованиям ГОСТ, который определяет коэффициент блеска не больше 10 %.

Таким образом, для получения дорожных разметочных эмалей оптимальным наполнением является содержание неорганической части более 70 %.

Таблица 13 – Стойкость к абразивному истиранию покрытий на основе акриловых эмалей

Отвердитель	Рецептура эмали	Коэффициент износостойкости J, г/(м ² *ч)
-	ЭАкр-1-I	22,35
-	ЭАкр-1-II	22,25
-	ЭАкр-1-III	50,25
Ancamine 155	ЭАкр-1-I	24,5
Ancamine 155	ЭАкр-1-II	44,1
Ancamine 155	ЭАкр-1-III	67,85

ТЭТА	ЭАкр-1-I	88,05
ТЭТА	ЭАкр-1-II	146,2
ТЭТА	ЭАкр-1-III	261,05
Эмаль на промышленном сополимере NioCryl	ЭАкр-1-III	96,3
Эмаль на промышленном сополимере Degalan	ЭАкр-1-III	99,0

Особенно важным показателем дорожно-разметочных покрытий является износостойкость. В связи с этим представляет интерес изучение влияния степени наполнения сополимера на износостойкость разработанных покрытий. Из таблицы 13 видно, что с ростом степени наполнения износостойкость снижается. Такая закономерность наблюдается в обоих типах покрытий. Кроме того, видно, что при введении отвердителей износостойкость начинает падать. Это, вероятно, связано с тем, что покрытия становятся более твердыми, поэтому при воздействии используемой для износостойкости смеси происходит скалывание покрытия под действием ударных воздействий, которые присутствуют в выбранном нами методе испытаний.

В таблице 14 представлено сравнение свойств разработанной эмали и покрытий на их основе с промышленно-выпускаемыми образцами. Видно, что все они соответствуют требованиям ГОСТ Р 52575-2006. Отличительной особенностью разработанных покрытий по сравнению с промышленными является более высокая стойкость покрытия к абразивному истиранию.

Таблица 14 – Сравнение свойств дорожно-разметочных эмалей

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ГОСТ	Эмаль ЭАкр-1-II	Эмаль АК-525 (Казань, ООО «ТД НЛФ СОЮЗ»)	Эмаль АК-511 (Белоруссия, «ИНДОРТЕХ»)
1	Цвет пленки эмали	Белый. Должен находиться в пределах допускаемых отклонений, установленных контрольными образцами цвета	Белый.	Белый.	Белый
2	Внешний вид пленки эмали	После высыхания эмаль должна образовывать матовую однородную пленку (без оспин, потеков, морщин и посторонних включений)	Матовая однородная пленка.	Матовая однородная пленка.	Матовая однородная пленка.
3	Условная вязкость при температуре $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру типа ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм, с	80-200	91	80-200	-

4	Степень перетира по методу «Клин», мкм, не более	80	20	80	-
5	Массовая доля нелетучих веществ, %	60-75	70,3	60-75	76
6	Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	130	120	130	-
7	Время высыхания при температуре (20±2)°С, мин., до степени 3	10-20	18	10-20	15
8	Твердость пленки по маятниковому прибору типа М-3, усл. ед., не менее	0,25	0,25	0,25	0,25
9	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	5	1	5	10
10	Блеск пленки, %, не более	10	9,9	10	-
11	Стойкость пленки эмали к статическому воздействию воды при температуре (20±2)°С, ч, не менее	48	48	48	-
12	Стойкость пленки эмали к статическому воздействию 3% моющего раствора при температуре (20±2)°С, ч, не менее	48	48	48	100
13	Коэффициент износостойкости J, г/(м ² *ч)	не нормируется	22,3	46,3	37,2

Таким образом, полученная эмаль полностью соответствует требованиям ГОСТ Р 52575-2006 и может быть рекомендовано к использованию в качестве дорожных разметочных материалов. Нами была выпущена опытная партия разметочной эмали объемом 500 кг и нанесена разметка пешеходных переходов на федеральной трассе М7 и на пересечении улиц Кремлевская и Чернышевского г. Казани.

Выводы.

1. Изучена реакция сополимеризации глицидилметакрилата с различными акриловыми мономерами различными способами. Показано, что эпоксидсодержащие твердые акриловые сополимеры с характеристической вязкостью 0,20 и относительной твердостью покрытий 0,45 получают при использовании в качестве второго мономера бутилметакрилата по растворному способу полимеризации.

2. Были определены константы сополимеризации глицидилметакрилата с бутилметакрилатом и глицидилметакрилата с метилметакрилатом, которые составляют соответственно $r_1=0,152$; $r_2=2,07$ и $r_1=0,64$; $r_2=0,51$. Полученные значения свидетельствуют о совместной сополимеризации данных мономеров.

3. Введение в исходную рецептуру N,N'-диэтилдитиокарбамата натрия привело к получению акриловых сополимеров с большей молекулярной массой и к сужению молекулярно-массового распределения, что свидетельствует о протекании процесса в псевдоживом режиме. Полученные сополимеры образуют физические покрытия высокими физико-

механическими свойствам: относительная твердость 0,23, прочность при изгибе 1 мм и прочность при ударе 5 Дж.

4. Изучение процессов химического отверждения эпоксидсодержащих акриловых сополимеров показало, что они способны образовывать сшитые структуры при взаимодействии с аминными отвердителями при различных температурах, включая режим без подвода тепла. Выбраны оптимальные для отверждения аминные отвердители, какими оказались циклоалифатический амин Ancamine 155 и кремний органический амин КСА-СД.

5. Синтезированные эпоксидсодержащие акриловые сополимеры использованы для получения дорожной разметочной эмали. Показано, что после нанесения эмали и его физического отверждения происходит образование сшитых структур, что способствует повышению физико-механических свойств покрытия. Разработанная эмаль соответствует требованиям ГОСТ Р 52575-2006 и опытная партия эмали была использована для нанесения пешеходных переходов на федеральную трассу М7 и на пересечении улиц Кремлевская и Чернышевского г. Казани.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Хасанов А.И. Влияние молекулярной массы акриловых сополимеров на свойства покрытий / А.И. Хасанов, Е.А. Ефремов, А.Н. Гареева, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. 2010, № 9. – С. 381-906.

2. Хасанов А.И. Влияние состава мономеров на пленкообразующие свойства акриловых покрытий / А.И. Хасанов, Е.А. Ефремов, М.И. Хасанова, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. 2011, № 11. – С. 53-306.

3. Хасанов А.И. Влияние способа проведения реакции сополимеризации эпоксидсодержащих акриловых мономеров на свойства сополимеров / А.И. Хасанов, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. 2011, № 14. – С. 318-190.

Научные статьи и материалы конференций:

4. Хасанов А.И. Определение констант сополимеризации акриловых эпоксидсодержащих сополимеров / А.И. Хасанов, В.Л. Золотарева, Р.М. Гарипов // Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник материалов научной школы с международным участием; Казань, 2011. – С. 236-158.

5. Хасанов А.И. Влияние молекулярной массы акриловых сополимеров на свойства покрытий / А.И. Хасанов, Е.А. Ефремов, А.Н. Гареева, Р.М. Гарипов // Структура и динамика молекулярных систем XVIII Всероссийская конференция, Яльчик, 2011. – С. 305-178.

6. Хасанов А.И. Акриловые сополимеры химического отверждения / А.И. Хасанов, Е. А. Ефремов, В.Ф. Сороков, Р.М. Гарипов // XIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов

«Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения», Казань, 2009. – С. 271-269.

7. Ефремов Е.А. Термореактивные покрытия на основе акриловых сополимеров / Е.А. Ефремов, А.И. Хасанов, А.А. Ефремова, Р.М. Гарипов // XIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения», Казань, 2009. – С. 271-240.

8. Хасанов А.И. Изучение влияния состава сополимеров на физико-механические свойства покрытий / А.И. Хасанов, Р.М. Гарипов // Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса», Казань, 2010. – С.150-141.

9. Сычева М.В. Модификация олигомеров ЭД-20 полиизоционатами / М.В. Сычева, А.И.Хасанов // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ им. М.В.Ломоносова. – Москва, 2009. – С. 351-216.

10. Пат. 2060801 РФ, МПК 6 от 27.07.2011, С 09 D 4/02, C1/ Краска дорожная разметочная / Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Шакуров И.И., Шакуров М.И, Сороков В.Ф., Сороков А.В., Ефремов Е.А., Ефремова А.А. / Заявитель патента и патент обладатель ООО «Акриловый Сополимер».

Соискатель

А.И. Хасанов



Заказ **347**

Тираж 100 **шт**

\mathbb{C}^2